



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 46 264 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 46 264.2
㉑ Anmeldetag: 20. 10. 97
㉒ Offenlegungstag: 29. 4. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 B 11/02
C 08 B 11/193
C 08 B 11/12
C 09 D 7/02
C 09 D 5/34
A 61 K 7/48
A 61 K 7/02
E 04 B 1/64
// C09D 5/02,C04B
24/28,B01J 20/26

DE 197 46 264 A 1

㉔ **Anmelder:**
Wolff Walsrode AG, 29699 Bomlitz, DE

㉕ **Vertreter:**
Steiling, L., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51373
Leverkusen

㉖ **Erfinder:**
Lange, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 27374
Visselhövede, DE; Schriewer, Bernd, Dipl.-Chem.
Dr., 29664 Walsrode, DE; Lampert, Friedrich-Karl,
29664 Walsrode, DE; Oppermann, Wilhelm, 29699
Bomlitz, DE; Pannek, Jörn-Bernd, Dipl.-Chem. Dr.,
29683 Fallingbommel, DE; Kieseewetter, René,
Dipl.-Chem. Dr., 29683 Fallingbommel, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉗ Verfahren zur Herstellung einer Carboxymethylcellulose mit verbesserter Wasserretention
- ㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer weitgehend faserfreien Carboxymethylcellulose mit superabsorbierenden Eigenschaften sowie deren Verwendung als Additiv zur Einstellung der Rheologie und einer verbesserten Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie ihren Einsatz für technische Anwendungen, wie z. B. als Additiv für Baustoffe (Putze, Spachtelmassen, Dispersionsfarben, Coatings u. ä.), dem Hoch- und Tiefbau (z. B. dem Tunnel- und dem Schlitzwandbau) sowie als Additiv zur Herstellung von Kabeln (Telekommunikationskabel u. ä.).

DE 197 46 264 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer weitgehend faserfreien Carboxymethylcellulose mit überwiegend elastischen Eigenschaften sowie ihre Verwendung insbesondere als superabsorbierendes Material und als Hilfsmittel zur Einstellung einer geeigneten Rheologie und Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie ihren Einsatz für technische Anwendungen, wie z. B. als Additiv für Baustoffe (Putze, Spachtelmassen, Dispersionsfarben, Coatings u.ä.), dem Tunnelbau und dem Tiefbau (z. B. dem Schlitzwandbau u.ä.) sowie als Additiv zum Abdichten von Kabeln (Telekommunikationskabel u.ä.).

Unter Superabsorbieren sollen im Sinne der Erfindung Produkte verstanden werden, die als Pulver oder Granulate in der Lage sind, Flüssigkeit (Wasser, Urin, Wundsekret, Blut u.ä.) aufzunehmen und auch unter Belastung bei einem Druck von 0 bis 70 mbar, wie er z. B. beim Tragen von Pflastern, Windeln, Binden und Hygieneartikeln aller Art sowie Zahnhafteremes auftritt, zurückzuhalten.

Nach dem Stand der Technik werden pulverförmige synthetische Superabsorber auf Polyacrylatbasis für Hygieneprodukte (z. B. Binden etc.) eingesetzt. Ihre superabsorbierenden Eigenschaften liegen bei ca. 50 g Flüssigkeit pro g Polymer. Die Produkte gelten jedoch als biologisch nicht abbaubar. Betrachtet man lediglich den Anteil sog. Wegwerfwindeln am gesamten Hausmüllaufkommen in Deutschland, von derzeit ca. 2 bis 3%, so ist es verständlich, daß man nach Möglichkeiten sucht, biologisch synthetische Produkte durch abbaubare oder kompostierbare Stoffe zu ersetzen und diese mit zumindest gleichbleibenden technischen Qualitäten, z. B. superabsorbierenden Eigenschaften, auszustatten.

Herkömmliche unvernetzte Carboxymethylcellulosen, die in Gegenwart einer Lauge, wie z. B. Natronlauge, aufgeschlossen und mit einem Veretherungsmittel, wie z. B. Monochloressigsäure, in einem Gemisch eines organischen Lösungsmittels und Wasser verethert werden, werden herkömmlicherweise als nicht superabsorbierende Produkte angesehen (siehe hierzu R. L. Whistler in "Industrial Gums", Seite 704 ff (2. Auflage 1973)). Es handelt sich dabei üblicherweise um unvernetzte Carboxymethylcellulosen, die mit einem Gemisch, bestehend aus einem für CMC unlöslichen Lösungsmittel und Wasser gewaschen werden und deren Faserstruktur noch unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist (siehe hierzu US-2 715 124). Eine so hergestellte Carboxymethylcellulose hat je nach Einsatz und Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) des verwendeten Celluloserohstoffes (Holzzellstoff, Baumwollinters, Rohlinters etc.) unterschiedlich verdickende, aber in der Regel keine absorbierenden oder gar superabsorbierenden Eigenschaften. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die normalerweise wasserlösliche Carboxymethylcellulose in eine unlösliche Form zu überführen und die Absorptionseigenschaften durch Einsatz von Vernetzungsmitteln zu verbessern. Als Vernetzungsmittel werden z. B. 1,2-Dichlorethan, Epichlorhydrin, Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, oder komplexbildende Metallsalze, wie z. B. Chromverbindungen, eingesetzt (JP-04 161 431-A, J-63 037 143-A, US-4 952 550, RD-349 022-A). Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, Abmischungen von modifizierten Kohlenhydratpolymeren mit in Wasser quellbaren synthetischen Polymeren, wie z. B. vernetzten Polyacrylamiden bereitzustellen (EP-0 131 090, US-4,021,257, US-4,110,226, US-3,574,188, EP-0 056 360, DE-3 929 400, J-61 213 206-A, J-57 167 307, DE-4 328 190-A1, JP-06 345 980-A und DE-4 206 857-A1). Von besonderem Nachteil sind hier jedoch ökotoxikologische Aspekte bei der Herstellung, Anwendung und Deponierung der vernetzten Polymere. So sind beim Einsatz von mit chlororganischen Verbindungen oder Aldehyden vernetzten Polymeren besondere verfahrenstechnische Maßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt erforderlich. Der Einsatz entsprechend vernetzter Carboxymethylcellulosen in z. B. Hygieneprodukten (z. B. Windeln, Binden), bei denen die CMC mittelbar oder unmittelbar mit der Haut in Berührung kommt, kann darüber hinaus z. B. allergische Reaktionen oder Schädigungen des vegetativen Nervensystems hervorrufen. Bei der Deponierung kann es schließlich durch Auswaschprozesse zur Kontaminierung des Grundwassers kommen.

In der Anmeldung EP-0 201 895-B1 wird ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend nichtfaserigem, superabsorbierendem CMC-Material beschrieben. Das Verfahren geht dahin, eine wäßrige Lösung einer CMC mit einem Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen von 0,2 bis 0,9 in einer Konzentration von 4 : 1 bis 40 : 1 (Wasser:CMC) herzustellen und durch Zusetzen eines Nichtlösungsmittels (z. B. Aceton) das superabsorbierende CMC-Material durch Ausfällen zu gewinnen.

Das Auflösen einer bereits gefertigten CMC oder eines CMC-Kuchens in Wasser und das nachträgliche Ausfällen durch Zusetzen eines Nichtlösungsmittels für CMC bezeichnen zwei der üblichen CMC-Herstellung nachgeschaltete Prozessschritte, die das Verfahren unnötig verteuern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Carboxymethylcellulose mit verbesserten absorbierenden, insbesondere superabsorbierenden Eigenschaften bereitzustellen, ohne dabei toxische oder ökologisch bedenkliche Substanzen zu verwenden. Verfahrenstechnisch sollte das Produkt einfach und kostengünstig herstellbar sein.

Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß lediglich durch Änderung der Alkalisierungsbedingungen bei der Herstellung der CMC der Stand der Technik in technischer und ökotoxikologischer Hinsicht verbessert werden kann. Es zeigte sich, daß in wäßriger Lösung die in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Produkte auch ohne Vernetzungsreagenzien hochfeste Gele mit verbesserter Wasserrückhaltung ausbilden. Bei Verwendung als Pulver wird darüber hinaus in Wundpflastern, Windeln, Binden, Zahnprothesenhafteremes etc. eine erheblich verbesserte superabsorbierende Wirkung gegenüber Flüssigkeiten, wie z. B. Blut, Speichel, Wundsekret, Urin u.ä. beobachtet. Dadurch, daß toxische Substanzen weder im Produkt selbst noch bei der verfahrenstechnischen Herstellung zum Einsatz kommen, ist der unbedenkliche Einsatz dieser Stoffe für Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmaanwendungen möglich. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäß hergestellten wasserlöslichen Carboxymethylcellulosen gegenüber dem Stand der Technik andere rheologische, insbesondere elastische Eigenschaften, durch die sich die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte von denen herkömmlicher CMC's deutlich unterscheiden (Fließgrenzen u. a.). Dies hat zur Folge, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte in neuen Anwendungsbereichen allein oder in Kombination mit zusätzlichen Hilfsmitteln einsetzbar sind (z. B. Verwendung im Tiefbau als Zusatzstoff oder Ersatz für Bentonitsuspensionen (Bohrpfahlwandbau, Schlitzwandbau u.ä.).

Aufgrund der höheren Viskositätsergiebigkeit ist es ebenfalls möglich, die Produkte in bereits bestehenden Anwendungen einzusetzen, wobei bei gleichen Einsatzmengen verbesserte Eigenschaften und Wirkungen eingestellt werden

können (z. B. Einsatz in Gips-, Zementputzen, Spachtelmassen, Dispersionsfarben u.ä.).

Bei gleicher Wirkung ist es ebenfalls möglich, den Zusatz an Polymer in einer Rezeptur zu reduzieren, ohne dabei technische Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Dadurch wird der Forderung entsprochen, den Anteil an Zusatzmitteln in verschiedenen Formulierungen für z. B. Kosmetika (z. B. Haarschampoos etc.) aus toxikologischen Gründen weiter zu reduzieren. Für technische Anwendungen, z. B. dem Tunnelbau, geht der reduzierte Einsatz der erfindungsgemäß beanspruchten Produkte mit verbesserten ökotoxikologischen Werten, z. B. verringerten CSB- und TOC-Werten im Boden, Abwasser etc., einher.

Durch die vorliegende Erfindung wird exemplarisch ein Verfahren zur Herstellung eines weitgehend faserfreien Celluloseethers, insbesondere Carboxymethylcelluloseethers (CMC), mit überwiegend elastischen sowie superabsorbierenden Eigenschaften beschrieben. Der beanspruchte Celluloseether (z. B. CMC) besitzt eine Saugfähigkeit von mindestens 30 g Flüssigkeit pro Gramm Celluloseether (z. B. CMC) und eignet sich zur Einstellung einer geeigneten Rheologie, Wasserrückhaltung und/oder Absorption für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie dem Einsatz für technische Anwendungen, wie z. B. dem Baustoffbereich (Tunnelbau, Schlitzwandbau, Anstrichmittel [Dispersionsfarben] u. a.). Das Verfahren ist durch folgende Schritte gekennzeichnet:

1. Einsatz einer Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von mindestens 1.000, insbesondere von > 2.000 bis 3.500 unter Verwendung hierfür geeigneter Rohstoffe, wie z. B. Holz-, Nadelholz Zellstoffen, Linters oder Rohlinters sowie Gemischen hieraus.
2. Verwendung eines wäbrig-organischen Suspensionsmittels zur Herstellung der CMC, wie z. B. Isopropanol-Wasser mit einem Gesamtwasseranteil während der Alkalisierung und Veretherung, insbesondere dem Anteil Wasser bei der Alkalisierung von mindestens 11%, insbesondere 12 bis 25%, vorzugsweise 13 bis 20% und einer Menge von Alkali, wie z. B. Natriumhydroxid, von mindestens 1,8 Mol, insbesondere 2 bis 6 Mol, vorzugsweise 2,2 bis 4 Mol/Mol Anhydroglucoseeinheit und einer Menge von Veretherungsmitteln, insbesondere von Monochloressigsäure oder Natrium-Monochloracetat, von mindestens 0,5 Mol, insbesondere von 0,6 bis 25 Mol, vorzugsweise von 0,8 bis 4 Mol/Mol Anhydroglucoseeinheit.
3. Veretherung, ggf. Neutralisation, Reinigung, Trocknung und Konfektionierung in üblicher und bekannter Weise.

Der so erhaltene erfindungsgemäß beanspruchte Celluloseether, insbesondere die so erhaltene CMC, besitzt einen Faseranteil von < 1%, einen Gesamtsubstitutionsgrad (DS) von mindestens 0,2, insbesondere von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,3 bis 1,0, eine Absorptionskapazität von > 30 g Flüssigkeit/g Celluloseether, insbesondere CMC, vorzugsweise von > 35 g Flüssigkeit/g Celluloseether, insbesondere CMC, einen Gesamtsalzgehalt von < 1% sowie eine durch Mahlung und Siebung eingestellte Sieblinie von 100% < 2 mm, 100% < 0,5 mm und mindestens 80% < 0,075 mm.

Jede Anwendung macht es erforderlich, die physiko-chemischen Eigenschaften (Viskosität/Molekularität, Sieblinie, Rheologie, Substitution u. v. a. m.) des jeweiligen Celluloseethers den speziellen anwendungstechnischen Gegebenheiten anzupassen. Für den Einsatz der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether, insbesondere Carboxymethylcelluloseether, soll dies im folgenden für den Einsatz als superabsorbierendes Material exemplarisch beschrieben werden.

Die CMC wird hier insbesondere als Pulver eingesetzt (z. B. in Wundpflastern, Windeln, Binden, Zahnprothesenhaftcremes u. a.). Für die Bereitstellung einer saugfähigen CMC bzw. einer solchen mit optimalen superabsorbierenden Eigenschaften müssen der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) der Durchschnittssubstitutionsgrad (DS), der Faseranteil und die Partikelmorphologie genau aufeinander abgestimmt werden.

Die Verwendung von Cellulosen oder Cellulosegemischen mit Durchschnittspolymerisationsgraden von > 1.000, insbesondere von > 2.000 bis 3.500 ist erforderlich, weil die CMC sonst zu niedrige Absorptionskapazitäten oder überhaupt keine saugfähigen Eigenschaften mehr aufweist.

Die Einstellung eines geeigneten Durchschnittssubstitutionsgrades (DS) durch Carboxymethylgruppen ist ebenso entscheidend. Ist der DS zu niedrig (< 0,2), ist das Produkt wasserunlöslich bzw. stark faserhaltig und besitzt somit nur geringe absorbierende Eigenschaften. Substitutionsgrade (DS) von > 0,9 führen hingegen bezüglich der Löslichkeit und Saugfähigkeit zu keiner weiteren Verbesserung der Produkteigenschaften. Hingegen wird die Veretherung aufgrund des Mehreinsatzes an Veretherungsreagenz bzw. wegen der gegebenenfalls mehrfachen Wiederholung des Veretherungsschrittes zunehmend unwirtschaftlich und kann aufgrund der verbesserten Löslichkeit der CMC zu Problemen bei der Aufarbeitung (verlängerte Waschprozesse, Anlösen der CMC beim Waschen u. a.) führen. Zudem zeigt das Produkt mit ansteigendem Substitutionsgrad eine immer schlechter werdende biologische Abbaubarkeit.

Die Einstellung eines für eine hohe Absorption erforderlichen niedrigen Faseranteils von < 1% erfolgt einerseits über den Einsatz geeigneter Mengen an Lauge, wie z. B. Natronlauge, die so groß sein muß, daß die Cellulose vollkommen aufgeschlossen wird sowie andererseits über den Einsatz an Veretherungsmitteln, wie z. B. Monochloressigsäure oder dem Natriumsalz hiervon, zur Einstellung der geeigneten Substitution (s. o.).

Bislang war es nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Alkalisierung bzw. dem Wassergehalt in dem für die Alkalisierung und Veretherung erforderlichen Suspensionsmittel einerseits und makroskopischen Eigenschaften andererseits, wie z. B. der Saugfähigkeit bzw. Absorptionsfähigkeit, herzustellen. Dem Suspensionsmittel (Slurry) kommt die Aufgabe zu, das Alkali bzw. Veretherungsmittel im Reaktionsmedium homogen zu verteilen und von über- zu unteralkalisierten Bereichen der Cellulose zu übertragen, um so eine weitgehend homogene Verteilung der Lauge und der nachfolgenden Veretherungsmittel sicherzustellen. Die dem Suspensionsmittel zugesetzte Menge an Wasser dient dazu, ein ausreichendes Quellvermögen der Cellulose zu Beginn der Alkalisierung zu ermöglichen, um damit eine optimale Zugänglichkeit der Alkalicellulose für die eingesetzten Reagenzien sicherzustellen (siehe z. B. US-PS 4,547,570). Ein zu hoher Anteil von Wasser im Suspensionsmittel ist bekanntlich unökonomisch, da dies zu einer Verschlechterung der Ausbeute an Veretherungsreagenz führt (US-PS 4,547,570). Darüber hinaus steigt mit zunehmendem Wasseranteil im Suspensionsmittel der Anteil an Gelkörpern an, was zu Problemen bei der Aufarbeitung führen kann (siehe SU-B-553 253; CA87,1977, Ref 25055 f und Houben-Weyl S. 2054), so daß die Umsetzung aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich ist oder mit entsprechenden Nachteilen verbunden ist.

Verfahrenstechnische Verbesserungen gingen daher bisher dahin, den für die Reaktion erforderlichen Wassergehalt während der Alkalisierung- und Veretherungsphase niedrig zu halten bzw. den Wassergehalt so zu ändern (siehe DE-3 429 436-C2), um möglichst hohe Ausbeuten an Produkt zu erhalten.

- 5 Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß dem Wasserhaushalt bzw. der Konzentration an Alkali während der Alkalisierung der Cellulose bzw. des Celluloseethers, insbesondere der Carboxymethylcellulose, eine überragende Bedeutung bei der Kontrolle der Wasserrückhaltung bzw. der superabsorbierenden Eigenschaften im fertigen Produkt zukommt.

Die erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether sind vollständig in Wasser löslich, besitzen als Pulver verbesserte superabsorbierende Eigenschaften und zeigen in wäßriger Lösung verbesserte Werte für die Wasserrückhaltung sowie eine geänderte Rheologie durch gegenüber herkömmlichen Produkten höhere elastische Anteile, und können nach dem oben beschriebenen Verfahren entweder durch Modifizierung eines Celluloseethers oder direkt aus Cellulose hergestellt werden. Eine Beschränkung auf bestimmte Celluloseether erfolgt dabei nicht, da die Art des Veretherungsreagenzes nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist. Es können daher ionische (z. B. Carboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose u. a.) sowie nicht-ionische Celluloseether (wie z. B. Methylcellulose, Methyl-Hydroxyethylcellulose, Methyl-Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose u. a.) wie auch Mischether aus ionischen und nicht-ionischen Komponenten (z. B. Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Carboxymethylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose, Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose, Hydroxyethyl-Sulfoethylcellulose u. a.), sowie ionische oder nicht-ionische ternäre Mischether, die Alkyl-, Aryl- oder Hydroxyalkylgruppen sowie langkettige hydrophobe Kohlenwasserstoffreste enthalten (z. B. hydrophob modifizierte HEC oder hydrophob modifizierte HPC) durch das erfindungsgemäß beanspruchte Verfahren hergestellt werden. Auch ist es möglich, physikalische Mischungen der o.g. Celluloseether einzusetzen, wobei die erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether mit herkömmlichen synthetischen (Polyvinylalkoholen, Polyvinylacetaten, Polyacrylamiden u. a.) oder weiteren halbsynthetischen (Celluloseethern, Celluloseestern, Stärkeestern, Stärkeethern) oder natürlichen Polymeren (Alginaten, Stärken, Chitosan, Chitin, Holzzellstoffen, Nadelholzzellstoffen, Baumwoll-Linters, mikrokristalliner Cellulose, Lignin u. ä.) als Mischung zum Einsatz gelangen können. Der Einsatz von teilgereinigten oder salzhaltigen, sog. technischen Celluloseethern bzw. Celluloseetherabmischungen, ist ebenfalls möglich. Insbesondere werden jedoch gereinigte Celluloseether, so wie sie für den Einsatz in Lebensmitteln, Pharmazeutika oder Kosmetika erforderlich sind, beansprucht.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether ist die Konzentration an Alkali bzw. der Wassergehalt während der Alkalisierung entscheidend.

- 30 Die Alkalisierung kann dabei so erfolgen, daß die gesamte Menge an Alkali sowie die erforderliche Menge Wasser zu Beginn der Alkalisierungsphase vorgelegt werden, wobei das oder die Veretherungsmittel bereits anwesend sein können und während der Alkalisierung entweder vollständig oder teilweise bereits vorliegen können oder aber erst nach Beendigung des Alkalisierungsschrittes zugegeben werden.

Ist das bzw. sind die Veretherungsmittel nicht bereits während der Alkalisierung anwesend, kann die Zugabe im Anschluß daran durch sofortige Zugabe der gesamten Menge oder aber portionsweise über mehrere Schritte erfolgen. Ebenso kann die Menge an Alkali und Wasser vollständig zu Beginn der Alkalisierung vorliegen oder aber sukzessive nach bereits erfolgter Teilveretherung portionsweise eingetragen werden.

- Als Alkali wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Menge an Wasser kann mit dem Alkali, das z. B. in Form von Prills eingesetzt wird, zusammen oder nacheinander zum Suspensionsmittel (Slurry) eingegeben werden. Ebenso ist es möglich, einen Teil des Wassers oder die gesamte Menge an Wasser mit dem Alkali als Lauge zum Slurry zu geben. Entscheidend dabei ist, daß der Gesamtwassergehalt so eingestellt wird, daß mindestens 11 Vol.-% zu Beginn der Alkalisierung, höchstens aber 25 Vol.-% vorliegen. Liegt der Wasseranteil oberhalb von 25% wird das Verfahren durch Ausbeuteverluste und zunehmendes Anlösen des Celluloseethers immer unwirtschaftlicher.

- Bei der rheologischen Charakterisierung der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether, insbesondere der CMC, werden nur solche Produkte beansprucht, die unvernetzt erhalten werden und einen Restsalzgehalt von < 3%, insbesondere von < 0,5% besitzen. Als Restsalzgehalt wird der Salzgehalt im Endprodukt bezeichnet, der aufgrund von Nebenreaktionen des Veretherungsmittels mit dem Alkali oder von Alkali mit dem gegebenenfalls verwendeten Neutralisationsmittel entsteht (z. B. Natrium- oder Kaliumchlorid, Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumglycolat u. a.). Ferner wird zur rheologischen Charakterisierung nur entionisiertes Wasser verwendet, um etwaige Vergelungen mit komplexbildenden Ionen (z. B. Calciumionen o. ä.) zu vermeiden.

Bei den erfindungsgemäß beanspruchten und weiter unten beispielhaft beschriebenen Celluloseethern bezeichnet der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) die Anzahl der in der Cellulose substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

- Transmission meint den Anteil des durchstrahlenden Lichtes in Prozent des eintretenden Lichtes beim Durchgang durch eine mit einer 0,5 gew.-%igen, wäßrigen Celluloseetherlösung gefüllten Küvette (d = 10 mm, verwendete Wellenlänge λ = 550 nm (Hitachi-Spektralphotometer, Modell 101, Hitachi Ltd., Tokio/Japan)).

Zur Bestimmung der vollständigen Wasserlöslichkeit wird eine Menge des lufttrockenen, gereinigten Celluloseethers eingewogen, die 500 mg absolut trockener Substanz (luftgetrocknetes Rohprodukt abzüglich der Feuchte) entspricht und in 199,5 ml destilliertem Wasser gelöst wird. Diese Lösung wird vollständig durch einen 120°C gewichtskonstant getrockneten, gewogenen Glasfiliertiegel G2 abgesaugt. Anschließend wird der Filtiertiegel fünfmal mit je 100 ml destilliertem Wasser gewaschen, um Teile von anhaftendem gelösten Celluloseether zu entfernen. Der Glasfiliertiegel wird erneut bei 120°C gewichtskonstant getrocknet und gewogen. Aus den Differenzen der Wägung wird der unlösliche Anteil bestimmt und daraus der prozentuale Anteil des löslichen Celluloseethers errechnet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sollen Celluloseether als vollständig löslich bezeichnet werden, die einen wasserlöslichen Anteil von mehr als 99,5% aufweisen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert.

DE 197 46 264 A 1

Beispiel CMC 1 (Vergleichsbeispiel 1)

Herstellung einer dem Stand der Technik entsprechenden Carboxymethylcellulose (= Walocel VP-C-2204 PP® (Handelsware der Wolff Walsrode AG)).

137 Teile eines feingemahlenen, gebleichten und veredelten Linterszellstoffes (Feuchte 5,3%) werden in einem zylindrischen, in geeigneter Weise thermostatisierbaren Reaktionsgefäß, das mit einem geeigneten Rühraggregat versehen ist, eingegeben. Die Cellulose wird in 2805 ml Isopropanol suspendiert. Nach Zugabe von 295 ml Wasser, 76,8 g Natriumhydroxid-Plätzchen (Prills) wird nach Aufheizen auf 60°C 80 min lang bei dieser Temperatur alkalisiert. Anschließend werden 113,8 g Monochloressigsäure (79,8%ig) hinzugegeben. Innerhalb von 10 min wird auf 70°C aufgeheizt und 120 min bei dieser Temperatur verethert. Das Produkt wird abfiltriert und mit einer Mischung aus 70 Teilen Methanol und 30 Teilen Wasser salzfrei gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Umlufttrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Beispiel CMC 2 (Vergleichsbeispiel 2)

In Beispiel 2 wird die Menge an Natriumhydroxid-Plätzchen auf 60, 1 g reduziert, wobei alle anderen Mengen unverändert bleiben.

Beispiel CMC 3 (Erfindung)

Für die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Carboxymethylcellulose wird die in Beispiel 1 (Walocel VP-C-2204 PP) bezeichnete Rezeptur dahingehend geändert, daß der Anteil an Wasser auf 419 ml erhöht wird. Die erhaltenen Viskositäten, Trockengehalte und analytischen Kenndaten (Substitutionsgrad, Natriumchloridgehalt, Fasergehalt) sind in Tabelle 1 im Vergleich zu einem handelsüblichen Produkt vom Typ Aquasorb A 500 aufgeführt.

Tabelle 1

Physikalische Meßwerte der verwendeten Carboxymethylcellulosen im Vergleich

CMC-Nr.	Viskosität [mPa.s] ¹⁾	Trockengehalt [%]	DS ²⁾	NaCl [%]	Transmission [%] ³⁾
CMC 1	6.980	4,8	0,82	0,52	99,8
CMC 2	7.220	4,9	0,75	0,75	97,5
CMC 3 (Erfindung)	15.940	5,4	0,73	0,11	100
Aquasorb A 500 ⁴⁾	7.520	4,2	0,57	0,25	99,2

¹⁾ Brookfield, LVT, 30 UpM, Spindel 4, T = 25 °C, c = 1 %

²⁾ Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen

³⁾ Spektralphotometer Hitachi, Modell 101, 10 mm optische Weglänge, $\lambda = 550 \mu\text{m}$

⁴⁾ Muster der Fa. Hercules, USA

Mit den oben bezeichneten Carboxymethylcellulosemustern werden vergleichende Versuche zum Quellvermögen vorgenommen. Dabei wird so vorgegangen, daß exakt 200 mg Carboxymethylcellulose in einen Teebeutel eingegeben werden, der nachfolgend verschlossen wird. In eine Kristallisierschale werden 150 ml einer 0,9%igen Natriumchloridlösung eingegeben (ca. 2 cm Füllhöhe). Der Teebeutel wird 10 min horizontal auf die Salzlösung gelegt. Nach Abtropfen von 1 min wird das Quellvermögen durch Auswiegen ermittelt. Der Vorgang wird mit einem leeren Teebeutel als Nullprobe wiederholt. Die Absorption ergibt sich als:

Absorbierte Flüssigkeit in Gramm pro Gramm Muster:

$$\text{Absorption} = \frac{(\text{Auswaage}) - (\text{Nullprobe} - \text{Einwaage})}{\text{Einwaage CMC}}$$

Hohe Werte kennzeichnen sehr gute Werte für die Wasserrückhaltung. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse zusammenfassend wieder. Die Muster wurden vor der Austestung durch Mahlung und Siebung auf eine Sieblinie von 100% < 2 mm, 100%

< 0,5 mm und 80% < 0,075 mm eingestellt. Die Aufnahme des Quellvermögens erfolgte einmal am nativen, d. h. thermisch unbelasteten Material, und zum anderen nach thermischer Belastung (15 min) bei 180°C.

Tabelle 2

Quellversuche im Vergleich

Muster	Absorption ¹⁾ [g/g]	Absorption nach 180 °C (15 min) [g/g]
CMC 1	22,3	23,5
CMC 2	24,9	20,1
CMC 3 (Erfindung)	42,0	43,3
Aquasorb A 500 ²⁾	24,1	26,6

¹⁾ Doppelbestimmung Teebeutel, Typ KC 542, 76 mm Breite

²⁾ Muster der Fa. Hercules, USA

Es zeigt sich, daß das CMC-Muster 3 gegenüber üblicherweise verwendeten Handelsprodukten (z. B. CMC 1 und Aquasorb A 500) sowohl als thermisch unbelastetes Produkt als auch nach Temperung bei 180°C deutlich verbesserte superabsorbierende Eigenschaften aufweist.

Mit den oben bezeichneten Produkten wurden ferner an wäßrigen Lösungen Gelfestigkeiten bestimmt. Dabei wurden unterschiedlich konzentrierte Lösungen angesetzt und Lösungen gleicher Konzentration mit einem Texture Analyser hinsichtlich der Festigkeit untersucht. Tabelle 3 gibt das Ergebnis wieder.

Tabelle 3

Gelfestigkeiten im Vergleich¹⁾

Produkt	Festigkeit [g]	Konzentration [%]
CMC 1	25	1,25
	45	1,50
	89	2,00
CMC 2	19	1,25
	31	1,50
	54	2,00
CMC 3 (Erfindung)	36	1,25
	56	1,50
	99	2,00
Aquasorb A 500	20	1,25
	35	1,50
	55	4,00

¹⁾ Eindringtiefe 10 mm, Meßkörper TA 11; Geschwindigkeit 1,0 mm/s

Gerät: LFRA-Texture-Analyser, Fa. Stevens

Der Vergleich der Proben untereinander zeigt, daß die Unterschiede in der Festigkeit der Gele mit ansteigender Konzentration immer ausgeprägter werden. Die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte weisen jedoch auch noch bei Konzentrationen von < 2% deutlich höhere Festigkeiten auf als die Vergleichsmuster.

Um das Wasserrückhaltevermögen der gelösten Superabsorber unter anwendungstechnisch relevanten Bedingungen zu testen, wird in eine Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 5,5 cm und einer Höhe von 1,2 cm eine Lösung ($c = 1\%$) des entsprechenden CMC-Musters eingegeben (Füllhöhe bis zum Rand). Zuvor werden aus einem handelsüblichem Haushaltstuch (Marke Zewa) zwei kreisrunde Stücke geschnitten, die einen etwas größeren Durchmesser als die Kristallisierschale haben. Beide Stücke werden exakt übereinander gelegt und zusammen auf die Produktoberfläche gelegt. Auf diese Anordnung wird zur Stabilisierung eine Platte mit einem Gewicht von 114 g gelegt, die einen guten Kontakt der beiden Haushaltstuchstücke zu dem Produkt gewährleistet. Danach wird die Anordnung um 180° gewendet. Zwischen Auflegen der Haushaltstuchstücke und dem Wenden der Anordnung vergehen 5 s. Nach 1 min wird durch eine Differenzwägung die aufgenommene Wassermenge des Haushaltstuchstückes bestimmt, das nicht im direkten Kontakt mit dem Produkt gestanden hat. Die relative Wasseraufnahme in Prozent gibt Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4

Wasserrückhaltevermögen von gelösten Superabsorbieren unter Druck im Vergleich

Muster	Relative Wasseraufnahme [%] ¹⁾
CMC 1	48 ± 3
CMC 2	62 ± 3
CMC 3 (Erfindung)	10 ± 3
Aquasorb A 500	20 ± 3

¹⁾ Wasseraufnahme für Haushaltstuch (Marke Zewa):

Benetzte Papierfläche 24 cm^2 ; Mittelwerte aus 5 Messungen

Mit einem schubspannungsgesteuerten Viskosimeter (CS 50 der Fa. Bohlin bzw. einem Rotationsviskosimeter der Fa. Physion, Stuttgart (Typ KDS 200; Abb. 5+6)) wurden die viskoelastischen Eigenschaften der Produkte ($c = 1\%$) bei einer Temperatur von 25°C in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz Ω gemessen. In den Abb. 1 bis 4 wurde der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' , die komplexe Viskosität η^* und der Phasenwinkel δ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz Ω der einzelnen Produkte dargestellt.

Die Ergebnisse, die in den Abb. 1 bis 4 (siehe Anlage) aufgeführt sind, zeigen, daß sich die Produkte hinsichtlich der viskoelastischen Eigenschaften sehr deutlich voneinander unterscheiden. Das Fließverhalten des Aquasorb-Musters ist bei niedrigen Frequenzen durch viskoses Fließen gekennzeichnet ($G'' > G'$; der viskose Anteil dominiert über den elastischen Anteil). Mit der Frequenz steigt G' stärker an als G'' , so daß die beiden Kurven sich schneiden. Oberhalb des Schnittpunktes wird das Verhalten der Probe durch den elastischen Anteil bestimmt. Der beschriebene Verlauf ist typisch für eine konzentrierte Polymerlösung. In Bezug auf das viskoelastische Verhalten (Moduldaten, Verlustfaktor) zeigen die Muster CMC 1 und CMC 2 ähnliche Eigenschaften. Die Gel-Festigkeiten der Lösungsstruktur bzw. des Verhakungsnetzwerkes liegen jedoch deutlich unterhalb der des Aquasorb-Musters (G' -Werte deutlich kleiner).

Die erfindungsgemäß beanspruchte CMC Nr. 3 unterscheidet sich rheologisch vollkommen von den anderen Proben. Fast über den gesamten Frequenzbereich liegt der elastische Anteil G' über dem viskosen Anteil G'' . Die Probe zeigt rein elastisches Verhalten. Das Produkt ist durch einen sehr flachen Anstieg des Speichermoduls und dem im gesamten Frequenzbereich deutlich höheren Speichermodul G' gekennzeichnet (s. auch Abb. 5).

In Abb. 6 ist der Verlustfaktor ($\tan \delta$) gegen die Kreisfrequenz als Frequenzweep für 0,5%ige wäßrige Lösungen der in Tabelle 1 bezeichneten CMC's aufgeführt.

Aufgrund der hohen elastischen Anteile der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether, insbesondere CMC (Abb. 6, CMC Nr. 3), liegen die Werte für den Verlustfaktor praktisch unabhängig von der Kreisfrequenz deutlich unterhalb derjenigen der Vergleichsmuster.

Patentansprüche

1. Gereinigte, unvernetzte Celluloseether, mit Gesamtsalzgehalten von $< 3\%$, insbesondere $> 0,5\%$, **dadurch gekennzeichnet**, daß wäßrige Lösungen in Konzentrationen von höchstens 0,5 Gewichtsprozent Werte für den Verlustfaktor ($\tan \delta$) von $< 1,0$, insbesondere von $< 0,8$ bei einer Kreisfrequenz von 1 Hz ergeben.
2. Celluloseether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um nicht-ionische und ionische Celluloseether handelt.
3. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Methylcelluloseether, Methylhydroxyethylcelluloseether, Methylhydroxypropylcelluloseether, Hydroxyethylcelluloseether und Hydroxypropylcelluloseether handelt.
4. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Sulfoethylcelluloseether und Carboxymethylcelluloseether handelt.
5. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamt-

wassergehalt während der Alkalisierung, mindestens aber während der Veretherung bei 11 Vol.-%, insbesondere 12 bis 25 Vol.-% vorzugsweise bei 13 bis 20 Vol.-% liegt.

6. Celluloseether, insbesondere Carboxymethylcellulose nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von mindestens 1 000, insbesondere von > 2 000 bis 3 500, in einem wäßrig-organischen Suspensionsmittel mit einem Gesamtwasseranteil von mindestens 11 Vol.-%, insbesondere 12 bis 25 Vol.-%, vorzugsweise 13 bis 20 Vol.-% sowie Monochloressigsäure oder das Natriumsalz davon in einer Menge von mindestens 0,5 Mol, insbesondere von 0,8 bis 4 Mol/Mol Glucose und Alkali in einer Menge von mindestens 1,8 Mol, insbesondere 2 bis 6 Mol, vorzugsweise 2,2 bis 4 Mol/Mol Glucose vorliegt.

7. Celluloseether, insbesondere (CMC) mit folgenden Eigenschaften:

- a) Saugfähigkeit des CMC-Pulvers > 30 g Flüssigkeit/g CMC, insbesondere > 35 g Flüssigkeit/g CMC
- b) eine durch Mahlung und Siebung eingestellte Sieblinie von 100% < 2 mm, 100% < 0,5 mm und mindestens 80% < 0,075 mm
- c) als Lösung eine Viskosität von mindestens 10 000 mPa · s (Brookfield, LVT, 30 UpM, Spindel 4, T = 25°C, c = 1 Gew.-%)
- d) einen wasserlöslichen Anteil von > 99,0% (0,25%ige Lösung) und
- e) eine Transmission von > 99,9% (0,5 Gew.-%ige wäßrige Lösung (Spektralphotometer Hitachi, optische Weglänge d = 10 mm, λ = 550 nm).

8. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte als Hilfsmittel für Anwendungen im Kosmetik-, Pharma- oder Lebensmittelbereich Verwendung finden.

9. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte als Hilfsmittel für Anwendungen im technischen Bereich im Baubereich (Gips-, Zementputze, Spachtelmassen, Farben) sowie im Tunnelbau und dem Tiefbau (z. B. Schlitzwandbau) Verwendung finden.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

BOHLIN CS SYSTEM
Oscillation test

□—□ G'
○—○ G''
△—△ Delta
▽—▽ nu

C 25

Stress 2,28E-01
H.I. 10
No. of H. 1
Humid temp.
T 25.0 - 25.0 C

CMC 1

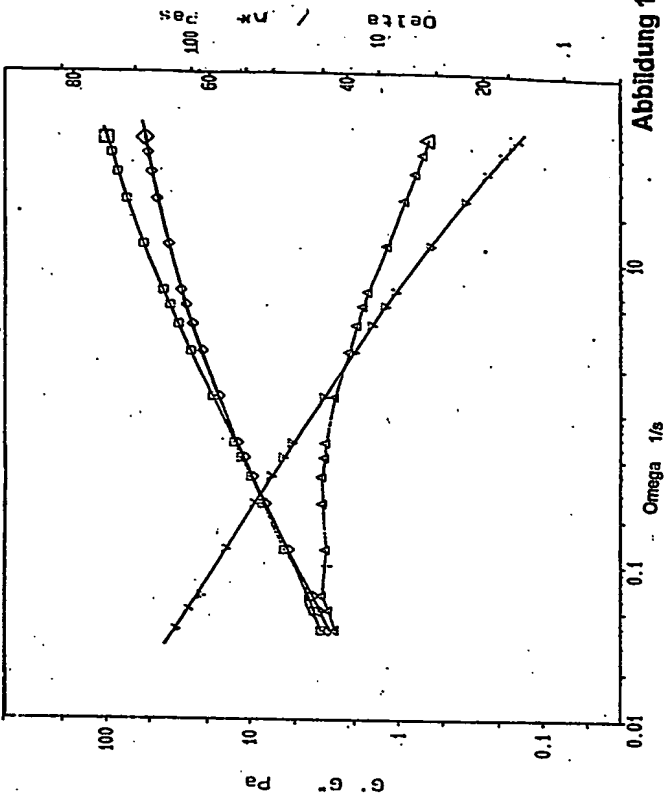


Abbildung 1

BOHLIN CS SYSTEM
Oscillation test

□-□ G'
○-○ G''
△-△ Delta
▽-▽ nu

c 25

Stress 0.12E+01
H.I. 10
No. of H. 1
Manual temp.
T 25.0 - 25.0 C

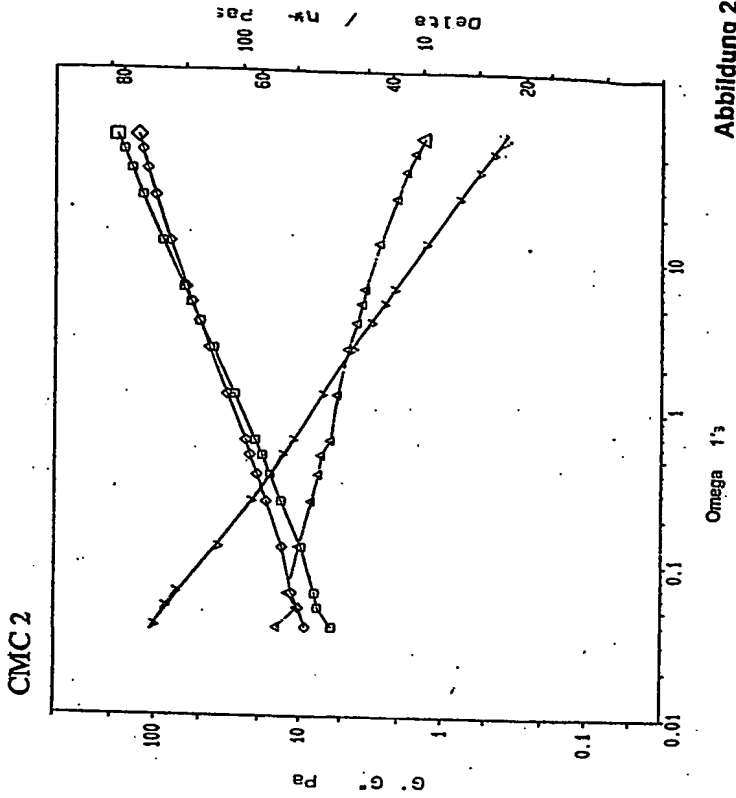


Abbildung 2

BOHLIN CS SYSTEM
Oscillation test

G—G'
G—G''
Δ—Δ Delta
v—v nh

C 25

Stress 1.50E+00
H.I. 10
Pa, of H, 1
Manual temp.
T 25.0 - 25.0 C

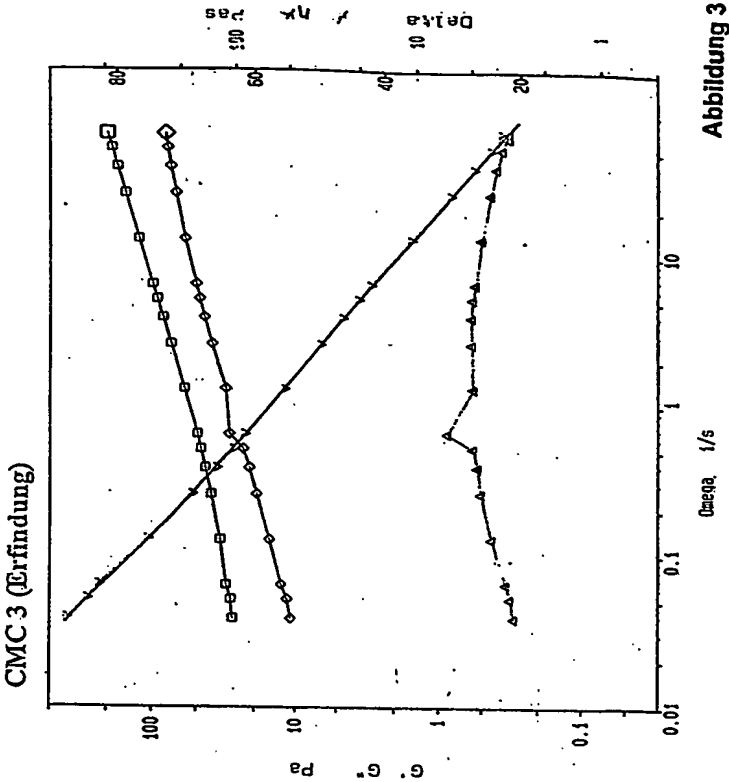


Abbildung 3

BOHLIN CS SYSTEM
Oscillation test

□-□ G'
○-○ G''
△-△ Delta
▽-▽ DM

c 25

Stress 2.46E-02
H.I. 10
No. of H. 1
Manual temp.
T 24.9 - 24.9 C

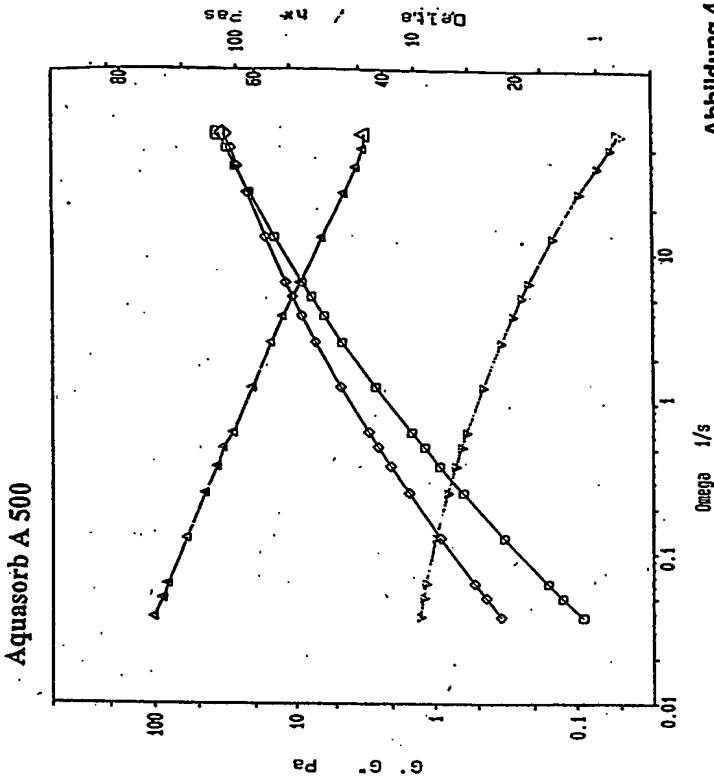


Abbildung 4

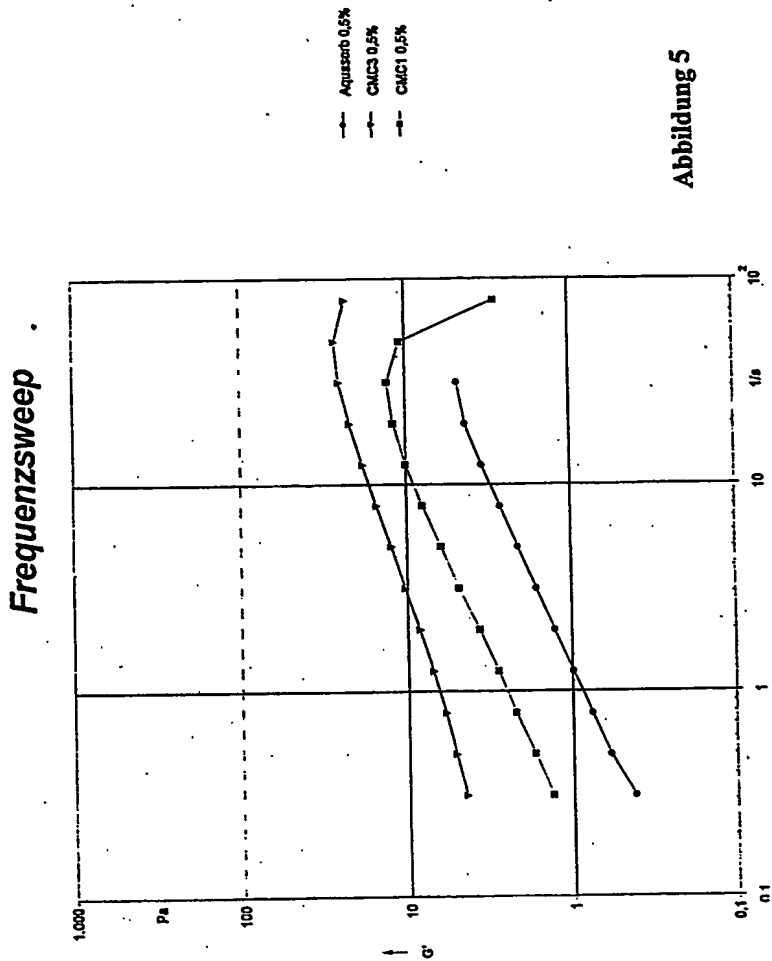


Abbildung 5

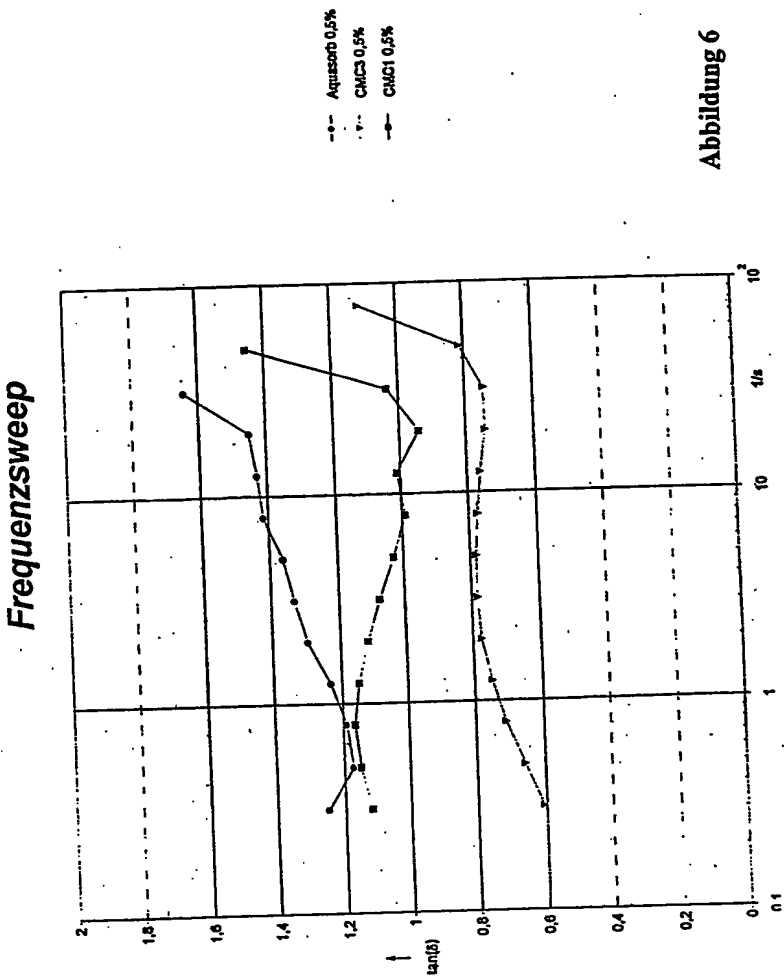


Abbildung 6